

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-319430  
(43)Date of publication of application : 31.10.2002

---

(51)Int.CI.

H01M 10/40

---

(21)Application number : 2001-124361

(71)Applicant : JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD

(22)Date of filing : 23.04.2001

(72)Inventor : SASAKI JO

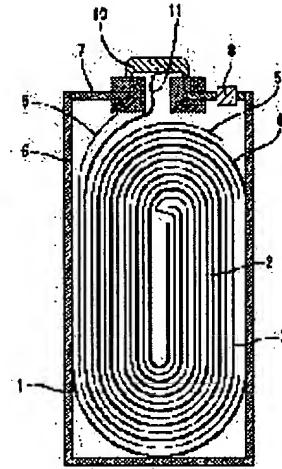
---

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve the property of a nonaqueous electrolyte secondary cell left in a high temperature.

**SOLUTION:** The nonaqueous electrolyte secondary cell comprises a positive electrode, a negative electrode, and nonaqueous electrolyte. The electrolyte is characterized by containing 1, 3, 2-dioxathiolane-2, 2-dioxide, or a derivative of the same, or 1, 3-propanediol cyclic sulfate, or a derivative of the same. As those additives form a film stable at high temperature, the decomposition of the electrolyte is restrained even when the nonaqueous electrolyte secondary cell is left in a high temperature, and the property at high temperature is improved.



1 - AXIALWATERING  
2 - CATHODE  
3 - CATHODE  
4 - CATHODE  
5 - CATHODE  
6 - CATHODE  
7 - CATHODE  
8 - CATHODE  
9 - CATHODE  
10 - CATHODE  
11 - CATHODE

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-319430

(P2002-319430A)

(43) 公開日 平成14年10月31日 (2002.10.31)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H 01 M 10/40

識別記号

F I

H 01 M 10/40

テマコード(参考)

A 5 H 02 9

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全7頁)

(21) 出願番号

特願2001-124361(P2001-124361)

(22) 出願日

平成13年4月23日 (2001.4.23)

(71) 出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
1番地

(72) 発明者 佐々木丈

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地  
日本電池株式会社内

(74) 代理人 100096840

弁理士 後呂和男 (外1名)

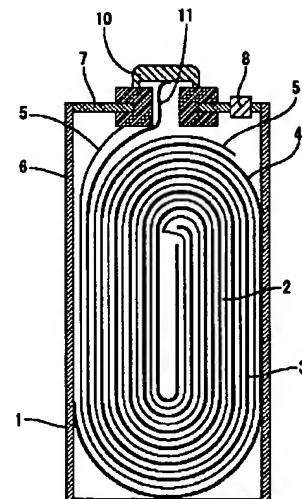
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 非水電解質二次電池が高温放置された場合の性能向上させることを目的とする。

【解決手段】 正極と、負極と、非水電解質とを備える非水電解質二次電池である。電解質に1, 3, 2-ジオキサチオラン-2, 2-ジオキシド若しくはこの誘導体、又は1, 3-プロパンジオールサイクリックスルフェート又はこの誘導体を含有することを特徴とする。これらの添加剤は、高温下においても安定な被膜を形成するため非水電解質二次電池が高温に放置された場合においても電解液の分解を抑制し、高温下での性能を向上させる。



- 1...非水電解質二次電池
- 2...電解質
- 3...正極
- 4...負極
- 5...セパレーター
- 6...電池ケース
- 7...安全弁
- 8...正極子
- 9...負極子
- 10...正極端子
- 11...正極リード

**【特許請求の範囲】**

**【請求項1】** 正極と、負極と、非水電解質とを備える非水電解質二次電池において、1, 3, 2-ジオキサチオラン-2, 2-ジオキシド又はこの誘導体を前記非水電解質に含有することを特徴とする非水電解質二次電池。

**【請求項2】** 正極と、負極と、非水電解質とを備える非水電解質二次電池において、1, 3-プロパンジオールサイクリックスルフェート又はこの誘導体を前記非水電解質に含有することを特徴とする非水電解質二次電池。

**【発明の詳細な説明】**

**【0001】**

**【発明の属する技術分野】** 本発明は、非水電解質二次電池に関する。

**【0002】**

**【従来の技術】** 非水電解質二次電池には、一般にエチレンカーボネート(EC)やプロピレンカーボネートなどの高誘電率の溶媒とジエチルカーボネート(DEC)などの低粘度溶媒との混合系溶媒にLiPF<sub>6</sub>やLiBF<sub>4</sub>等の支持塩を溶解させた電解液が使用されている。特に低粘度溶媒にメチルエチルカーボネート(MEC)やジメチルカーボネート(DMC)などの比較的分子量の小さい溶媒を使用することにより、低温での放電性能が良好になることが知られている。

**【0003】** しかしながら、比較的分子量の小さい溶媒を使用した非水電解質二次電池が例えば60°C以上の高温に放置されると、負極と電解液とが反応してリチウム化合物の被膜を生成したり、電解液の劣化等が進行する。このため放電容量が低下するという問題がある。

**【0004】**

**【発明が解決しようとする課題】** 本発明は上記のような事情に基づいて完成されたものであって、非水電解質二次電池が高温下で放置された場合の性能を向上させることを目的とする。

**【0005】**

**【課題を解決するための手段】** 本発明者等は、かかる問題点を解決し得る非水電解質二次電池を開発すべく鋭意研究を重ねた。その結果、1, 3, 2-ジオキサチオラン-2, 2-ジオキシド若しくはこの誘導体、又は1, 3-プロパンジオールサイクリックスルフェート若しくはこの誘導体を非水電解質に含有することにより高温下に放置された場合の性能が向上することを見い出し、本発明を完成するに至った。

**【0006】** 即ち、請求項1の発明は、正極と、負極と、非水電解質とを備える非水電解質二次電池において、1, 3, 2-ジオキサチオラン-2, 2-ジオキシド又はこの誘導体を前記非水電解質に含有することを特徴とする。

**【0007】** 請求項2の発明は、正極と、負極と、非水

電解質とを備える非水電解質二次電池において、1, 3-プロパンジオールサイクリックスルフェート又はこの誘導体を前記非水電解質に含有することを特徴とする。

**【0008】**

**【発明の実施の形態】** 本発明に使用される正極活物質としては、特に限定されず、公知のリチウム含有複合金属酸化物、すなわち、リチウムを含むコバルト酸化物、リチウムを含むマンガン酸化物、リチウムを含むニッケル酸化物あるいはこれらの複合酸化物、混合物であれば特に限定されず、例えば、LiMO<sub>2</sub>（ただし、Mは一種以上の遷移金属）で表される基本構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物を主体とする化合物として、LiCO<sub>2</sub>、LiNiO<sub>2</sub>が挙げられ、また、LiMnO<sub>4</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiM<sub>y</sub>Mn<sub>2-y</sub>O<sub>4</sub>（M=Cr, Co, Ni）等、あるいはこれらの複合酸化物、混合物を用いることも可能である。LiMO<sub>2</sub>（ただし、Mは一種以上の遷移金属）で表される基本構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物を主体とする化合物を用いた場合には、特に放電電圧の高さから遷移金属MとしてCo, Ni, Mnから選択して使用することが望ましい。

**【0009】** 負極活物質としては、特に限定されず、例えば公知のコークス類、ガラス状炭素類、グラファイト類、難黒鉛化性炭素類、熱分解炭素類、炭素繊維などの炭素質材料、あるいは金属リチウム、リチウム合金、ポリアセン等を単独でまたは二種以上を混合して使用することができるが、特に、安全性の高さから炭素質材料を用いるのが望ましい。

**【0010】** 本発明の非水電解質としては、非水電解液又は固体電解質のいずれも使用することができる。非水電解液を用いる場合には特に限定されず、例えばエチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとの混合溶媒あるいはエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの混合溶媒を用いる。前記混合溶媒に、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、2-メチル-γ-ブチラクトン、アセチル-γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、スルホラン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチル-1, 3-ジオキソラン、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルイソプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート等を単独でまたは二種以上用いてこれを混合して使用しても良い。

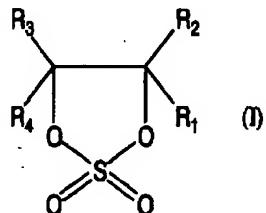
**【0011】** 非水電解液の溶質としての電解質塩は、特に限定されず例えばLiClO<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiCF<sub>3</sub>C

$\text{F}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等を単独でまたは二種以上を混合して使用することができる。電解質としては中でも $\text{LiPF}_6$ を用いるのが好ましい。

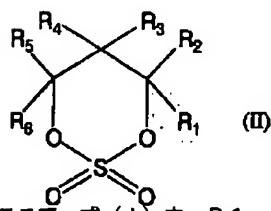
【0012】固体電解質としては、無機固体電解質、ポリマー固体電解質を用いることができる。

【0013】本発明において用いる1, 3, 2-ジオキサチオラン-2, 2-ジオキシド又はこの誘導体は一般式(I)で示され、1, 3-プロパンジオールサイクリックスルフェート又はこの誘導体は一般式(II)で示される。

【化1】



【化2】



【0014】ここで、式(I)中、 $R_1 \sim R_4$ 又は式(II)中 $R_1 \sim R_6$ は、それぞれ同種又は異種の水素、炭素数1~6のアルキル基もしくはアルコキシ基、核炭素数6~18のアリール基、ビニル基、アミノ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基、ホルミル基、カルボキシル基、チオール基又はハロゲン基を示す。なお、式(I)で全ての $R_1 \sim R_4$ が水素である場合には1, 3, 2-ジオキサチオラン-2, 2-ジオキシドとなり、また式(II)で全ての $R_1 \sim R_6$ が水素である場合には1, 3-プロパンジオールサイクリックスルフェートとなる。炭素数1~6のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-ブロビル基、イソブロビル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基等が好適であり、炭素数1~6のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソブロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、n-ペントキシ基、n-ヘキソキシ基等が好適である。

【0015】核炭素数6~18のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、フェナンスリル基、ビフェニル基等が挙げられ、これらは炭素数1~6のアルキル基又はアルコキシ基で置換され

ていてもよい。また、アミノ基は、-NR7R8で表されるが、R7, R8がそれぞれ水素、炭素数1~6のアルキル基又はフェニル基であることが好適である。カルボキシル基は、-COR9で表されるが、R9が炭素数1~6のアルキル基もしくはアルコキシ基、又はフェニル基であることが好適である。チオール基は、-SR10で表されるが、R10が水素、炭素数1~6のアルキル基又はフェニル基であることが好適である。ハロゲン基は、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素であることが好適である。

【0016】本発明の1, 3, 2-ジオキサチオラン-2, 2-ジオキシド誘導体、1, 3-プロパンジオールサイクリックスルフェート誘導体としては、具体的には、例えば、ジメチル-1, 3, 2-ジオキサチオラン-4, 5-ジカルボキシラート2, 2-ジオキシド、ジイソブロビル-1, 3, 2-ジオキサチオラン-4, 5-ジカルボキシラート2, 2-ジオキシド等が挙げられる。なお、非水電解質中に含まれる1, 3, 2-ジオキサチオラン-2, 2-ジオキシド若しくはこの誘導体、1, 3-プロパンジオールサイクリックスルフェート若しくはこの誘導体は一種でも二種以上を組み合わせてもよい。

【0017】これらの化合物の添加量は、特に限定されないが非水電解質に対して好ましくは10wt%以下であり、より好ましくは5wt%以下が良い。10wt%よりも多く添加すると非水電解質二次電池の厚み増加が大きくなるおそれがあるからである。またこれらの化合物は、高価であることから、添加量は10wt%以下、より好ましくは5wt%以下が良い。但し、添加量の制御を行うためには、0.01wt%以上、好ましくは、0.1wt%以上が良い。

【0018】また、本発明に係る非水電解質電池のセパレータとしては、織布、不織布、合成樹脂微多孔膜等を用いることができ、特に合成樹脂微多孔膜が好適に用いることができる。中でもポリエチレン及びポリプロピレン製微多孔膜、又はこれらを複合した微多孔膜等のポリオレフィン系微多孔膜が、厚さ、膜強度、膜抵抗等の面で好適に用いられる。

【0019】さらに高分子固体電解質等の固体電解質を用いることで、セパレータを兼ねさせることもできる。この場合、高分子固体電解質として多孔性高分子固体電解質膜を使用する等して高分子固体電解質にさらに電解液を含有させても良い。

【0020】なお、本発明の非水電解質二次電池は、円筒型、角型、シート状、積層型、コイン型、ピン型等、いずれのものにも使用可能であり、形状には特に制約はない。

【0021】

【実施例】以下、本発明の実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0022】図1は、本例に用いた角形非水電解質二次電池の概略断面図である。この角形非水電解質二次電池1は、アルミ集電体にリチウムイオンを吸収・放出する物質を構成要素とする正極合剤を塗布してなる正極3と、銅集電体にリチウムイオンを吸収・放出する物質を構成要素とする負極合剤を塗布してなる負極4とがセパレータ5を介して巻回された扁平巻状電極群2と、電解質塩を含有した非水電解液とを電池ケース6に収納してなるものである。

【0023】電池ケース6には、安全弁8を設けた電池蓋がレーザー溶接によって取り付けられ、正極端子10は正極リード11を介して正極3と接続され、負極4は電池ケース6の内壁と接触により電気的に接続されている。

【0024】正極合剤は、活性物質のLiCoO<sub>2</sub> 90重量部と、導電材のアセチレンブラック5重量部と、結着剤のポリフッ化ビニリデン5重量部とを混合し、N-メチル-2-ピロリドンを適宜加えて分散させ、スラリーを調製した。このスラリーを厚さ20ミクロンのアルミ集電体に均一に塗布、乾燥させた後、ロールプレスで圧縮成型することにより正極3を作製した。

【0025】負極合剤は、鱗片黒鉛90重量部と、ポリフッ化ビニリデン10重量部とを混合し、N-メチル-2-ピロリドンを適宜加えて分散させ、スラリーを調製した。このスラリーを厚さ10クロトンの銅集電体に均一に塗布、乾燥させた後、ロールプレスで圧縮成型することにより負極4を作製した。

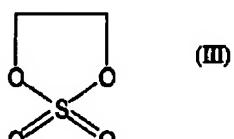
【0026】セパレータ5には、厚さ25ミクロンの微多孔性ポリエチレンフィルムを用いた。

【0027】上述の構成要素を用いて、定格容量600mAhで幅30mm、高さ48mm、厚み4.15mmの角形非水電解質二次電池を作製した。

【0028】非水電解質としては非水電解液を用い、下記実施例および比較例とのおり調製した。

【0029】<実施例1>エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)とを容積比30:70で混合し、この溶液にLiPF<sub>6</sub>を1.2モル/リットル溶解した。この溶液にさらに添加剤として式(III)で示す1,3,2-ジオキサチオラン-2,2-ジオキシド(シグマアルドリッヂ株式会社製)を0.5wt%添加溶解し電解液とした。

【化3】



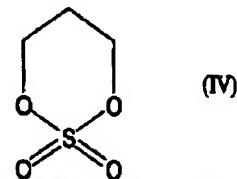
【0030】<実施例2>1,3,2-ジオキサチオラン-2,2-ジオキシドを1.0wt%添加溶解した以外は実施例1と同様にして電解液を調製した。

【0031】<実施例3>1,3,2-ジオキサチオラン-

2,2-ジオキシドを2.5wt%添加溶解した以外は実施例1と同様にして電解液を調製した。

【0032】<実施例4>エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)とを容積比30:70で混合し、この溶液にLiPF<sub>6</sub>を1.2モル/リットル溶解した。この溶液にさらに添加剤として式(IV)で示す1,3-プロパンジオールサイクリックスルフェート(シグマアルドリッヂ株式会社製)を0.5wt%添加溶解し電解液とした。

【化4】



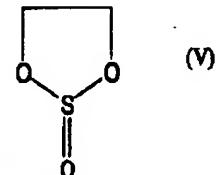
【0033】<実施例5>1,3-プロパンジオールサイクリックスルフェートを1.0wt%添加溶解した以外は実施例4と同様にして電解液を調製した。

【0034】<実施例6>1,3-プロパンジオールサイクリックスルフェートを2.5wt%添加溶解した以外は実施例4と同様にして電解液を調製した。

【0035】<比較例1>エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)とを容積比30:70で混合し、この溶液にLiPF<sub>6</sub>を1.2モル/リットル溶解したものを電解液とした。

【0036】<比較例2>エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)とを容積比30:70で混合し、この溶液にLiPF<sub>6</sub>を1.2モル/リットル溶解した。この溶液にさらに添加剤として式(V)で示す1,3,2-ジオキサチオラン-2-オキシド(シグマアルドリッヂ株式会社製)を0.5wt%添加溶解し電解液とした。

【化5】



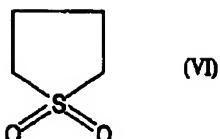
【0037】<比較例3>1,3,2-ジオキサチオラン-2-オキシドを1.0wt%添加溶解した以外は比較例2と同様にして電解液を調製した。

【0038】<比較例4>1,3,2-ジオキサチオラン-2-オキシドを2.5wt%添加溶解した以外は比較例2と同様にして電解液を調製した。

【0039】<比較例5>エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)とを容積比30:70で混合し、この溶液にLiPF<sub>6</sub>を1.2モル/リットル溶解した。この溶液にさらに添加剤として式(VI)で示すテトラヒドロチオフェン1,1-ジオキシド(関東化学株式会社製)を0.5wt%添加溶解し

電解液とした。

【化6】

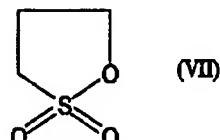


【0040】<比較例6>テトラヒドロチオフェン1, 1-ジオキシドを1. 0 wt %添加溶解した以外は比較例5と同様にして電解液を調製した。

【0041】<比較例7>テトラヒドロチオフェン1, 1-ジオキシドを2. 5 wt %添加溶解した以外は比較例5と同様にして電解液を調製した。

【0042】<比較例8>エチレンカーボネート(E C)とジエチルカーボネート(D E C)とを容積比3 0:70で混合し、この溶液にLiPF<sub>6</sub>を1. 2モル/リットル溶解した。この溶液にさらに添加剤として式(VII)で示す1, 3-プロパンスルトン(関東化学株式会社製)を0. 5wt %添加溶解し電解液とした。

【化7】



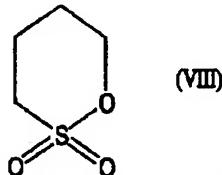
【0043】<比較例9>1, 3-プロパンスルトンを1. 0 wt %添加溶解した以外は比較例8と同様にして電解液を調製した。

【0044】<比較例10>1, 3-プロパンスルトンを2. 5 wt %添加溶解した以外は比較例8と同様にして電解液を調製した。

【0045】<比較例11>エチレンカーボネート(E C)とジエチルカーボネート(D E C)とを容積比3

0:70で混合し、この溶液にLiPF<sub>6</sub>を1. 2モル/リットル溶解した。この溶液にさらに添加剤として式(VIII)で示す1, 4-ブタンスルトン(関東化学株式会社製)を0. 5wt %添加溶解し電解液とした。

【化8】



【0046】<比較例12>1, 4-ブタンスルトンを1. 0 wt %添加溶解した以外は比較例11と同様にして電解液を調製した。

【0047】<比較例13>1, 4-ブタンスルトンを2. 5 wt %添加溶解した以外は比較例11と同様にして電解液を調製した。

【0048】(高温放置試験) 上述の電解液を使用した実施例1~6と比較例1~13の非水電解質二次電池を25℃、1C電流で4. 2Vの定電流定電圧充電(初期充電)を3時間行った後に、1Cの電流密度で2. 5Vまで定電流放電を行い放置前容量を測定した。

【0049】放電後、再び非水電解質二次電池に25℃、1C電流で4. 2Vの定電流定電圧充電を3時間行った。そして、非水電解質二次電池を60℃で28日間放置した。そして、25℃まで電池を冷却させた後に1C電流密度で2. 5Vまで放電した。次に、再び25℃、1C電流で4. 2Vの定電流定電圧充電を3時間行い、その後1Cの電流密度で2. 5Vまで定電流放電して放置後容量を測定した。そして、容量保持率は以下の式により算出した。

$$\text{容量保持率} (\%) = (\text{放置後容量}) / (\text{放置前容量}) \times 100$$

【0050】

【表1】

	添加剤	添加量 (wt%)	放置前容量 (mAh)	放置後容量 (mAh)	容量保持 率(%)
実施例1	1, 3, 2-ジオキサチオラン-2, 2-ジオキシド	0.5	620	565	91.1
実施例2		1.0	622	583	93.7
実施例3		2.5	619	583	94.2
実施例4	1, 3-プロパンジオールサイクリックスルフエート	0.5	612	580	91.5
実施例5		1.0	604	555	91.9
実施例6		2.5	606	562	92.7
比較例1	無添加	0.0	611	544	89.0
比較例2	1, 3, 2-ジオキサチオラン-2-オキシド	0.5	572	166	29.0
比較例3		1.0	566	197	34.8
比較例4		2.5	550	303	55.1
比較例5	テトラヒドロチオフェン1, 1-ジオキシド	0.5	607	536	88.3
比較例6		1.0	608	534	87.9
比較例7		2.5	602	523	86.9
比較例8	1, 3-プロパンスルトン	0.5	602	555	92.2
比較例9		1.0	602	556	92.4
比較例10		2.5	600	563	93.8
比較例11	1, 4-ブタンスルトン	0.5	610	542	88.9
比較例12		1.0	590	534	90.5
比較例13		2.5	607	543	89.4

【0051】結果を表1に示す。実施例1～6は、放置前容量がいずれも604mAh以上であり、かつ、容量保持率が91%以上と非常に高いことが確認された。特に添加剤として1, 3, 2-ジオキサチオラン-2, 2-ジオキシドを使用した実施例1～3では、放置前容量が非常に高いことが確認された。

【0052】これに対して、添加剤を添加していない比較例1は、放電前容量は高いが、容量保持率が低いことが確認された。また、添加剤として1, 3, 2-ジオキサチオラン-2-オキシドを用いた比較例2～4と、添加剤としてテトラヒドロチオフェン1, 1-ジオキシドを用いた比較例5～7と、添加剤として1, 4-ブタンスルトンを用いた比較例11～13とは、いずれも容量保持率が実施例1～6に比べ低くなっていた。

【0053】添加剤として1, 3-プロパンスルトンを用いた比較例8～10では、容量保持率は高いことが確認された。しかし、放電前容量が実施例1～6と比較して低かった。

【0054】この結果から、添加剤として1, 3, 2-ジオキサチオラン-2, 2-ジオキシド又は1, 3-プロパンジオールサイクリックスルフェートを添加することにより高温下で放置された場合の性能を向上させることができることが確認された。

【0055】次に上述の試験で特に優れた性能を発揮した1, 3, 2-ジオキサチオラン-2, 2-ジオキシドについて更に以下の試験を行った。

【0056】エチレンカーボネート(EC)とメチルエチルカーボネート(MEC)とを容積比30:70で混

合し、この溶液にLiPF<sub>6</sub>を1.2モル/リットル溶解した。この溶液にさらに添加剤として式(III)で示す1, 3, 2-ジオキサチオラン-2, 2-ジオキシドを0.01～10.0wt%添加溶解し電解液とした。

【0057】その他の構成は実施例1と同様にして、実施例7～11の非水電解質二次電池を作製した。また、添加剤を添加していないものを比較例14とした。

【0058】これらの非水電解質二次電池を25℃、1C電流で4.2Vの定電流定電圧充電(初期充電)を3時間行った後に、1Cの電流密度で2.5Vまで定電流放電を行い放置前容量を測定した。

【0059】放電後、再び非水電解質二次電池に25℃、1C電流で4.2Vの定電流定電圧充電を3時間行った。そして、非水電解質二次電池を80℃で48時間放置した。そして、25℃まで電池を冷却させた後に1C電流密度で2.5Vまで放電した。次に、再び25℃、1C電流で4.2Vの定電流定電圧充電を3時間を行い、その後1Cの電流密度で2.5Vまで定電流放電して放置後容量を測定した。そして、容量保持率は以下の式により算出した。

$$\text{容量保持率} (\%) = (\text{放置後容量}) / (\text{放置前容量}) \times 100$$

また、非水電解質二次電池の試験前の厚み(4.15mm)と80℃で48時間放置した後の厚みを測定し、電池の膨れによる増加分を測定した。

【0060】結果を表2に示す。

【0061】

【表2】

	添加剤	添加量 (wt%)	放置前容量 (mAh)	放置後容量 (mAh)	容量保持 率(%)	厚み増 (mm)
比較例14	1, 3, 2-ジオキサチオラン-2, 2-ジオキシド	0.00	590	428	72.2	0.98
実施例7		0.01	608	539	88.6	0.50
実施例8		0.1	610	546	89.5	0.32
実施例9		1.0	617	557	90.2	0.28
実施例10		5.0	618	570	92.3	0.29
実施例11		10.0	616	587	92.2	0.36

【0062】実施例7～11の非水電解質二次電池は、いずれも比較例14と比較して放置前容量及び容量保持率が高いことが確認された。電池の厚み増加分も実施例7～11の方が比較例14よりも小さいことが確認された。

【0063】表1～2に示された結果より、非水電解質に添加剤として1, 3, 2-ジオキサチオラン-2, 2-ジオキシド又は1, 3-プロパンジオールサイクリックスルフェートを添加することにより高温下で放置された場合の性能を向上させることができることが確認された。

【0064】これらの化合物を添加することによる作用機構は明らかでないが、以下のように考えられる。これらの化合物は電解液の成分と比較して還元されやすく、優先的に炭素負極上へ経時的に安定な被膜を形成する。そして、この被膜は高温下においても安定であるため、

非水電解質二次電池が高温に放置された場合においても炭素負極を被覆している。よって、この被膜により電解液と炭素負極との反応が抑制されるから、電解液の分解が防止され、高温下での性能が向上すると考えられる。

【0065】ここで、1, 3, 2-ジオキサチオラン-2, 2-ジオキシドと1, 3-プロパンジオールサイクリックスルフェートは、他の添加剤である1, 3, 2-ジオキサチオラン-2-オキシド、テトラヒドロチオフェン1, 1-ジオキシド、1, 3-プロパンスルトン、1, 4-ブタンスルトンよりも優れているのは、硫黄原子に結合している酸素原子数が多く、より優先的に還元されやすいからであると考えられる。

【0066】また、表1～2に示すように添加剤として1, 3, 2-ジオキサチオラン-2, 2-ジオキシドを用いた場合に、放置前容量が無添加のもの(比較例1、比較例14)よりも増加するが、これは、以下のように

考えられる。すなわち、電解液よりも還元電位の高い  
1, 3, 2-ジオキサチオラン-2, 2-ジオキシド  
が、負極上に消費電流の少ない安定な被膜を形成し、後  
の電解液の還元分解を抑制しているからと考えられる。

【0067】なお、本発明は上記記述及び図面によって  
説明した実施形態に限定されるものではなく、要旨を逸  
脱しない範囲内で種々変更して実施することができる。

【0068】

【発明の効果】本発明による非水電解質二次電池によれ  
ば、高温下で放置された場合でも容量が低下せず、かつ  
電池の膨れを小さくすることができる。

#### の縦断面図

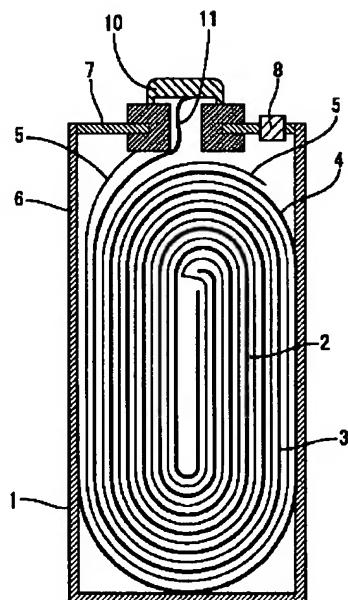
#### 【符号の説明】

- 1…非水電解質二次電池
- 2…電極群
- 3…正極
- 4…負極
- 5…セパレータ
- 6…電池ケース
- 7…蓋
- 8…安全弁
- 10…正極端子
- 11…正極リード

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態の角形非水電解質二次電池

【図1】



- 1…非水電解質二次電池
- 2…電極群
- 3…正極
- 4…負極
- 5…セパレータ
- 6…電池ケース
- 7…蓋
- 8…安全弁
- 10…正極端子
- 11…正極リード

---

#### フロントページの続き

Fターム(参考) SH029 AJ04 AK03 AL06 AL07 AL12  
AL15 AL18 AM03 AM04 AM05  
AM09 AM16 BJ02 BJ14 BJ27  
CJ08 DJ02 DJ04 DJ05 DJ06  
DJ07 DJ08 DJ09 DJ14 EJ01  
EJ04 EJ12